

Aromatische Moleküle mit schalenförmiger Struktur: ein Ausflug in die molekulare Architektur

Hopf, Henning

Veröffentlicht in:
Jahrbuch 2012 der Braunschweigischen
Wissenschaftlichen Gesellschaft, S.119-134



J. Cramer Verlag, Braunschweig

Aromatische Moleküle mit schalenförmiger Struktur: ein Ausflug in die molekulare Architektur*

HENNING HOPF

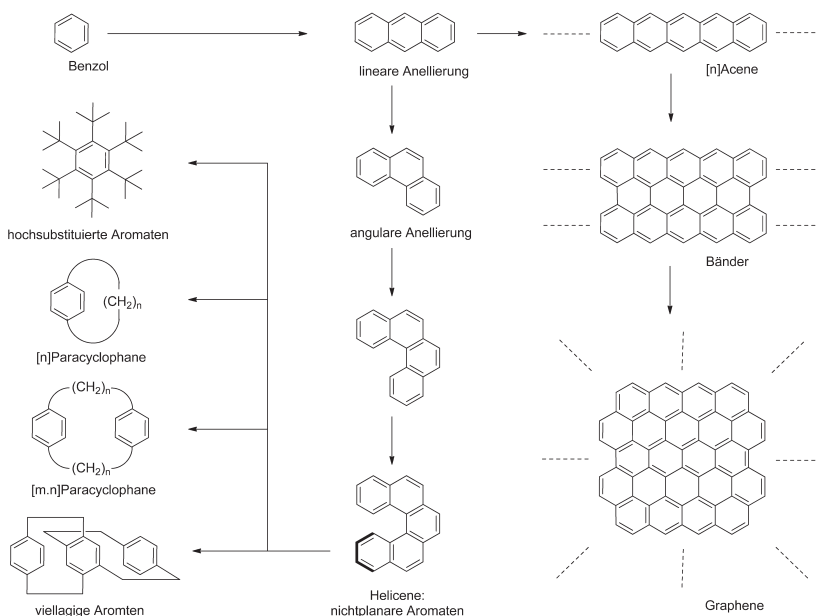
Institut für Organische Chemie, TU-Braunschweig
Hagenring 30, D-38106 Braunschweig

Die Chemie aromatischer Verbindungen geht zurück auf das Jahr 1825, in dem Faraday zum ersten Mal die Isolierung von Benzol aus Leuchtgas gelang. Mit der erst 40 Jahre später erfolgten Strukturzuordnung durch Kekulé setzte eine Entwicklung ein, die nicht nur zur Gründung und dem stürmischen Wachstum der deutschen chemischen Industrie führte, sondern auch der Wissenschaft immer wieder neue Impulse gegeben hat – bis auf den heutigen Tag.

Von der Sechseckstruktur des Benzols lassen sich gemäß eines einfachen Baukastenprinzips zahllose weitere Verbindungen ableiten, die sowohl in der industriellen Organischen Chemie als auch der Grundlagenforschung eine fundamentale und anhaltend wichtige Rolle spielen. Wie Schema 1 zeigt gibt es mehrere Möglichkeiten mit der „Sechseckfliese“ Benzol größere aromatische Verbindungen aufzubauen.

Fügt man einzelne Benzolringe linear aneinander, so erhält man über das Zweikernsystem Naphthalin und das dreikernige Anthracen (siehe Schema) schließlich die sog. $[n]$ Acene; das zugrunde liegende Bauprinzip ist das der *linearen* Anellierung. $[n]$ Acene sind eine wichtige Substanzklasse, die heute bei der Entwicklung neuer „elektronischer“ Materialien eine zentrale Rolle spielen. Drei Benzolringe lassen sich jedoch auch „gewinkelt“ miteinander verschmelzen und man gelangt durch angulare Anellierung über das Phenanthren (siehe Schema) zu einer unendlich großen Zahl von „kondensierten“ Aromaten (PAHs, polycondensed aromatic hydrocarbons). Viele dieser Verbindungen tauchen im Zigarettenrauch und in Autoabgasen auf und besitzen carcinogene Eigenschaften. Ein besonderes Verknüpfungsmuster liegt in den sog. Helicen vor (Schema 1). Bei dieser Form der Kondensation geraten sich innenliegende Wasserstoffe ins Gehege, müssen sich ausweichen und bedingen eine helikale (schraubenförmige) Struktur. Diese Verbindungen sind nicht länger planar – wie die einfachen Aromaten – sie weichen in die dritte Dimension aus.

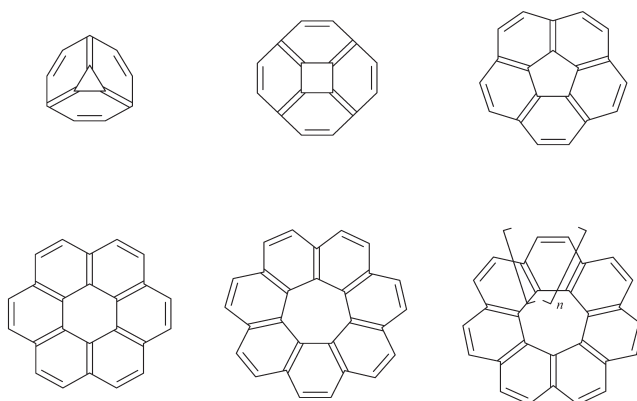
* Der Vortrag wurde am 08.06.2012 in der Klasse für Mathematik und Naturwissenschaften der Braunschweigischen Wissenschaftlichen Gesellschaft gehalten .



Schema 1: Der Benzol-Baukasten: von einfachen zu komplexen Strukturen.

Die formale Zusammenfügung einzelner [n]Acene mit sog. Einfachbindungen führt zu *molekularen Bändern*, aus denen sich auch wieder größere Strukturen erhalten lassen, die *graphenartigen* Substanzen. Der Name deutet auf den Graphit hin, der in der Tat aus übereinander geschichteten Lagen von Graphenmolekülen besteht (beim Schreiben oder Zeichnen mit einem Bleistift werden diese Lagen sukzessive abgetragen). Sowohl Bänder- als auch Graphenstrukturen spielen heute eine große Rolle, z.B. bei der Herstellung von Solarzellen und anderen modernen Materialien mit interessanten elektronischen Eigenschaften.

Moleküle mit nichtplanaren Benzolringen lassen sich gezielt durch verschiedene „Tricks“ aufbauen. Beispielsweise kann man einen Benzolring mit großen raumerfüllenden Substituenten versehen. Diese „behindern“ sich dann sterisch, müssen einander ausweichen – es ist einfach nicht genug Platz vorhanden – und die Ringe werden uneben. Eine andere Möglichkeit, derartige deformierte Strukturen zu erzeugen, besteht im Einbau von Molekülbrücken. Sind diese genügend kurz, besitzen die resultierenden Verbindungen (die sog. Cyclophane) bootförmig deformierte Benzolringe. Diese Deformation führt dazu, dass sich die typischen strukturellen, chemischen und physikalischen Eigenschaften der zu Grunde liegende Aromaten deutlich ändern.



Schema 2: Die ersten Glieder der $[n]$ Circulene-Serie.

Es gibt zahlreiche Kinderspielzeuge, in denen der Standardbaustein einem regelmäßigen Sechseck gleicht; er entspricht praktisch einer Sechskantmutter. Wer je mit diesen Steinen/Spielen gespielt hat, weiß, dass mit ihnen eine „unendliche“ Vielfalt von Arrangements geschaffen werden kann.

Wir wollen hier zunächst der Frage nachgehen, was passiert, wenn man diese Spielsteine zu einem Ring verknüpft; das Resultat zeigt Schema 2, in dem die ersten Glieder der Substanzklasse der $[n]$ Circulene wiedergegeben sind.

Die erste Substanz hieße also [3]Circulene, dann käme das [4]-, dann das [5]Circulene usw. Bei der ersten Substanz hat man schon Probleme, die Verbindung auf dem Papier zu zeichnen – ein erster Hinweis auf mögliche Probleme bei ihrer Herstellung?

In der „richtigen“ Welt, nicht der der „Molekülarchitektur“, kennt man diese Probleme offenbar nicht. Abb. 1. zeigt die Charminar-Moschee in Hyderabad, eine der wichtigsten Sakralbauten Indiens, erbaut im Jahre 1591.

Schaut man sich einige der Fensteröffnungen der Moschee genauer an, macht man eine interessante Entdeckung (Abb. 2). Die Fenster bestehen aus einem Gitter von lauter [4]Circulene-Einheiten.

Tatsächlich ist dieses Motiv in der Architektur und in der Ornamentik sehr weit verbreitet. Die folgende Abb. (Abb. 3) stammt aus dem Nationalen Fliesenmuseum in Lissabon, einem Ort, in dem es von Chemie-relevanten Mustern und Motiven nur so wimmelt. Fliesen werden im Allgemeinen flach ausgelegt und wenn man sich die Abbildung genauer ansieht, erkennt man leicht, dass der Sechsring hier elongiert, jedenfalls kein regelmäßiges Hexagon ist.



Abb. 1: Die Charminar-Moschee in Hyderabad (Indien)

Aber unser Blick muss nicht so weit in die Ferne schweifen. Auf einem Spaziergang durch die Klosterkirche in Riddagshausen (erbaut 1275) stoßen wir

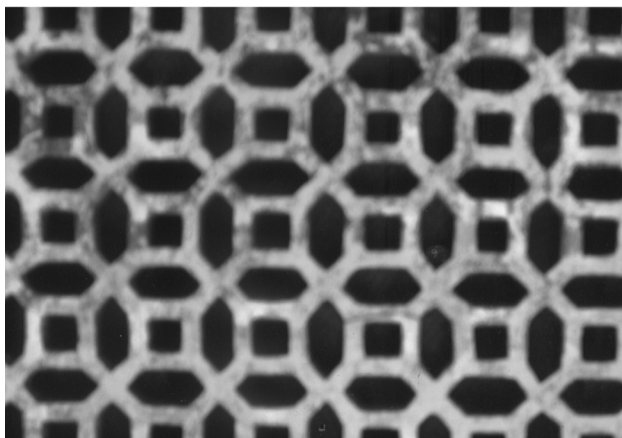


Abb. 2: Detail eines Fensters der Charminar Moschee.



Abb. 3: Ein Fliesenmuster aus dem Nationalen Fliesenmuseum in Lissabon (Museu Nacional do Azulejo).

auf ganz ähnliche Muster – ohne Ausnahme Netze, die sich prinzipiell auch auf Kohlenstoffbasis verwirklichen lassen sollten.

Interessant ist hier überdies ein Maschendrahtnetz, das zum Schutz über das Bleiglasfenster gespannt ist – auch dieses besitzt die Struktur einen neuen Kohlenstoffmodifikation.

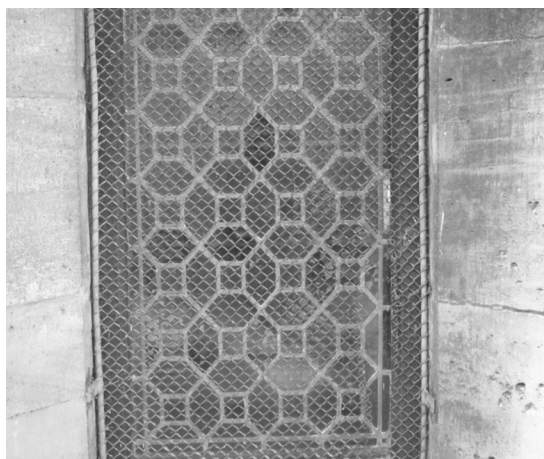


Abb. 4: Bleiglasfenster in der Klosterkirche Riddagshausen.

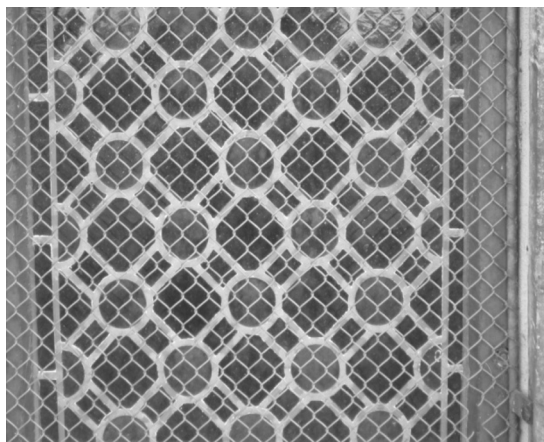


Abb. 5: Ein weiteres Kirchenfenster aus Riddagshausen....

Gerade Kirchen sind in dieser Hinsicht sehr ergiebig, wie zwei weitere Beispiele aus Riddagshausen zeigen. In Abb. 5 hätte ein Chemiker den Kreis durch ein Oktagon ersetzt und Abb. 6 zeigt eindeutig die Struktur des Graphens, einer Lage des Graphits.

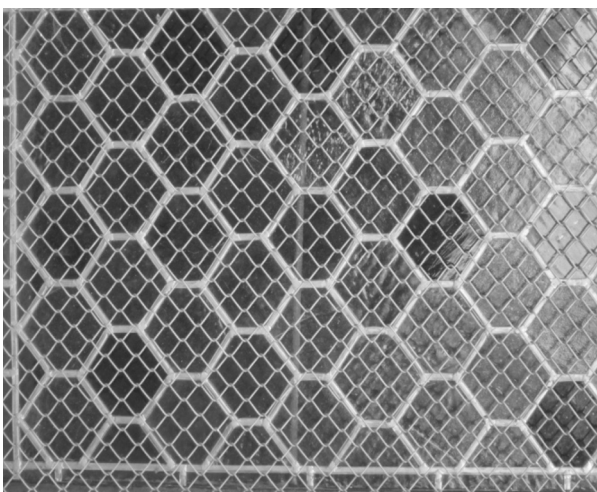
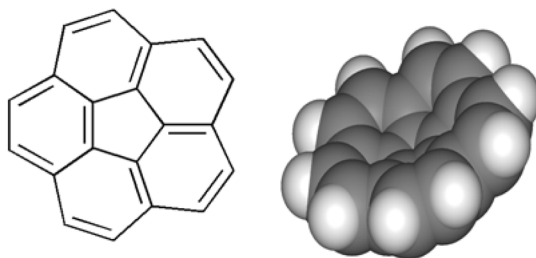


Abb. 6:und ein drittes.



Schema 3: Das kleinste bekannte $[n]$ Circulen: $[5]$ Circulen oder Corannulen.

Kehren wir zu den Circulenen zurück. Wir haben bisher stillschweigend angenommen, dass sie alle planar sind – dennoch aber bemerkt, dass es schon bei Zeichnen der Untereinheiten (Benzol- und andere Ringe) zu Schwierigkeiten kommt. Kann man diesen ausweichen, wenn die Moleküle nicht-planar sind? Die Antwort lautet – mit einer Ausnahme – ja.

Das kleinste bekannte Circulen ist das $[5]$ Circulen oder Corannulen, von Lawton und Barth 1966 in einer 17stufigen Synthese synthetisiert. Inzwischen sind leistungsfähige Synthesewege bekannt, die die Verbindung in 100 Gramm-Mengen liefern, so dass auf breiter Basis über sie geforscht werden kann und wird. Wie die Röntgenstrukturanalyse zeigt – und wir vielleicht auch schon vermutet haben – ist das Molekül nichtplanar. Es besitzt eine schalenförmige Struktur und stellt die Kappe des Fußball-Moleküls Fulleren (C_{60}) dar (s.u.).

Bei der erwähnten Ausnahme handelt es sich – gleichfalls nicht überraschend – um das $[6]$ Circulen oder Coronen, erstmalig im Jahre 1932 von Scholl und Meyer hergestellt; auch für diese Substanz gibt es inzwischen leistungsfähigere Synthesen, so dass sie mittlerweile sehr gut untersucht ist. Die Planarität der Substanz kann man zum Beispiel in der AFM-Aufnahme erkennen (Abb. 7).

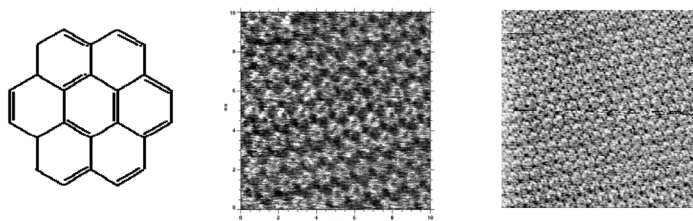
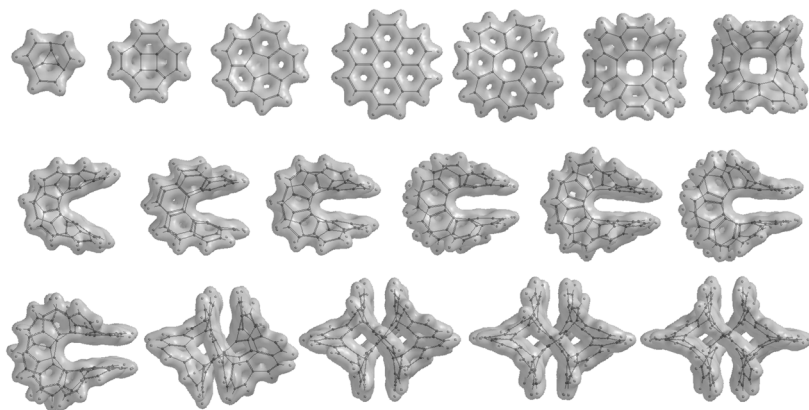


Abb. 7: AFM-Aufnahme des aromatischen Kohlenwasserstoffs $[6]$ Circulen (Coronen).



H. Christoph, J. Grunenberg, H. Hopf, I. Dix, P. G. Jones, M. Scholtissek, G. Maier,
Chem. Eur. J. **2008**, *14*, 5604-5616

Schema 4: Berechnete Raumstrukturen der $[n]$ Circulene bis $n = 20$.

Während auch das [7]Circulen bekannt ist (Yamamoto, 1988) – es besitzt eine sattelförmige Struktur, ist also auch wieder nichtplanar – ist über die niedrigeren und höheren $[n]$ Circulene sehr wenig oder gar nichts bekannt – vor allen Dingen deshalb nicht, weil alle Versuche, diese „Benzologen“ herzustellen, bisher gescheitert sind.

Wir haben deshalb mit den modernen quantenchemischen Methoden (DFT-Rechnungen) die dreidimensionalen Strukturen dieser Substanzen berechnet; das Resultat zeigt Schema 4.

Die bekannten Strukturen von [5]- bis [7]Circulen werden gut reproduziert; für das [3]- und das [4]Circulen werden schalenförmige Strukturen vorhergesagt, die jedoch außerordentlich gespannt sind. Ab [8]Circulen werden zunächst sattelförmige Strukturen bevorzugt, dann klauen- oder maulartige und schließlich doppelt helikale. Wie gesagt, ist bisher keiner dieser Verbindungen im Labor hergestellt worden. Unseren Berechnungen zufolge (Abb. 8) sollten diese Substanzen herstellbar und unter Standardlaborbedingungen handhabbar sein.

Synthesechemie ist Laien nicht leicht vermittelbar. Sie stellt den eigentlichen Kern der Organischen Chemie dar. Es geht immer darum, sich Synthesewege auszudenken, die möglichst ökonomisch zu einem bestimmten Ziel führen. Häufig geht man bei der Planung *retrosynthetisch* vor, wie der Fachausdruck lautet; man könnte auch analytisch sagen. Das bedeutet, dass man *rückwärts* plant, vom Zielmolekül her; d.h. die Frage zu beantworten versucht, was man tun könnte,

H. Christoph, J. Grunenberg, H. Hopf, I. Dix, P. G. Jones, M. Scholtissek, G. Maier, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5604-5616

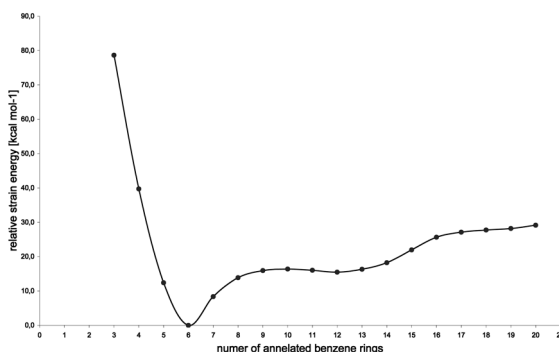
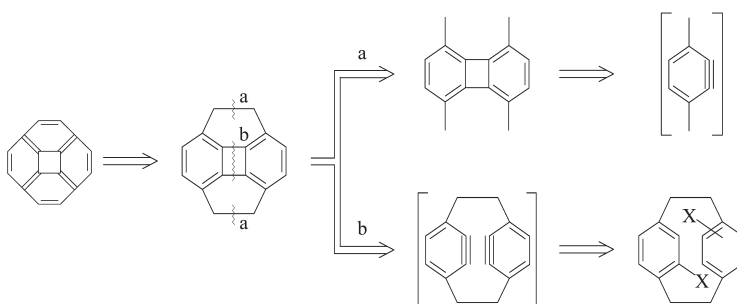


Abb. 8: Die relativen Spannungsenergien der $[n]$ Circulene bis $n = 20$.

um ein bestimmtes Synthesziel zu erreichen. Die Frage nach dem Wie, nach der eigentlichen Synthesemethode steht zunächst noch im Hintergrund.

Diese Vorgehensweise soll für das [4]Circulen, das oben anhand von Beispielen aus der Chemie und der Baukunst vorgestellt wurde, skizziert werden.

Wir ersetzen zunächst 2 Doppelbindungen im Zielmolekül durch Einfachbindungen und erhalten ein Molekül, in dem ein Aromat, der aus zwei Benzolkernen besteht, von zwei gesättigten Molekülbrücken überbrückt wird: das Tetrahydro[4]



H. Christoph, J. Grunenberg, H. Hopf, I. Dix, P. G. Jones, M. Scholtissek, G. Maier, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5604-5616.

Schema 5: Retrosynthese des [4]Circulens.

circulen. In der eigentlichen Synthese, die schlussendlich durchgeführt werden soll, müssen diese Einfachbindungen dann wieder zu Doppelbindungen umgewandelt werden. Hierfür gibt es zahlreiche Labormethoden. Aber auch diese Vorstufe muss erst einmal hergestellt werden – sie ist im Handel nicht erhältlich, ja sie ist unbekannt.

Dazu können wir das Molekül an zwei Stellen „zerschneiden“: den Positionen a) und b), am Sechsring oder am Vierring. Weg a) führt zu einem Molekül, das „eigentlich“ leicht erhältlich sein sollte, nämlich durch Dimerisierung des sog 1,4-Dimethyldehydrobenzol. Dieses ist zwar nicht als solches isolierbar, aber als kurzlebiges Intermediat bekannt, hochreaktiv und kann zu einem Biphenylen dimerisieren.

Der Weg b) führt gleichfalls zu einem Dehydrobenzol-Derivat, das sich aus einem Cyclophan-Ausgangsmaterial herstellen lassen sollte; dieses ist mit $X = Cl$ sogar im Handel erhältlich. Leider scheiterte die „Umkehrung“ beider Reaktionspfade und trotz großer Mühen konnten wir das [4]Circulen, genauer: seine Tetrahydro-Vorstufe - nicht erhalten. Die Synthese des Zielmoleküls gelang auch anderen Arbeitsgruppen nicht, jedoch konnten King, Bally und Mitarbeiter im Jahre 2010 ein erstes Derivat dieser Substanz herstellen – allerdings in sehr schlechter Ausbeute und ohne Bestimmung seiner Raumstruktur durch Röntgenstrukturanalyse. Immerhin zeigen diese orientierenden Experimente, dass es prinzipiell möglich ist, zu [4]Circulenen zu gelangen. Eine solche Situation ist in der Synthesechemie weit verbreitet: zuerst gelingt es den Pionieren, einen Weg zu erschließen und spätere Forscher müssen dann für leistungsfähigere Synthese sorgen.

Was kann man mit schalenförmigen Molekülen machen? Eine sehr reizvolle Verwendungsmöglichkeit besteht darin, in ihrem konkaven Raum andere Moleküle zu binden; das können metallatomhaltige Fragmente sein oder Neutralmoleküle. Bindungstaschen sind aus der Enzymchemie gut bekannt und spielen eine große Rolle bei der Substraterkennung, -bindung und -transformation.

Von entscheidender Bedeutung ist dabei, dass die Molekülschale strukturell stabil ist. Befindet sich beispielsweise ein Ligand im Inneren der Schale, klappt diese jedoch leicht um, so befindet er sich am Ende diesen dynamischen Prozessen „außerhalb“ der Molekülschale. Dieses Problem verschärft sich noch, wenn die Schale durch geeignete Substitution chiral wird (s.u.), d.h. sie mit ihrem Spiegelbild nicht zur Deckung gebracht werden kann. Durch den Umklappvorgang, der zur Racemisierung des Startmoleküls führt, geht „optische Information“ verloren – was die Anwendung dieser Moleküle als Liganden für die stereoselektive Synthese unmöglich macht.

Wir haben die Racemisierungsbarrieren für die [n]Circulene berechnet; das Resultat zeigt Abb. 9.

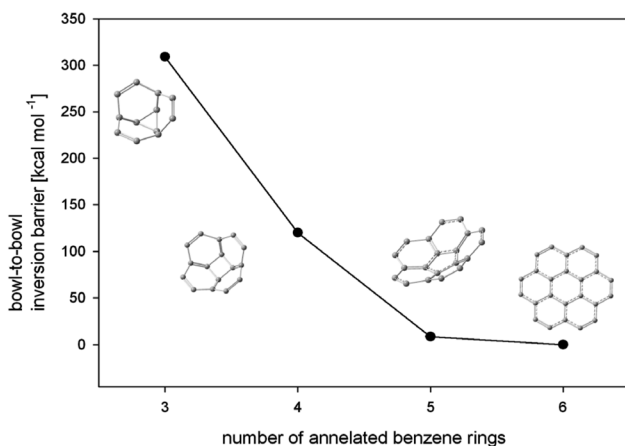


Abb. 9: Racemisierungsbarrieren der niedrigen $[n]$ Circulene.

Die entscheidende Verbindung ist hier das [5]Circulene (Corannulen), das eine sehr niedrige Racemisierungsbarriere aufweist. Diese wurde auch im Experiment gefunden, das Molekül und einige seiner einfachen Derivate sind „konformativ instabil“ und für die stereoselektive Synthese ungeeignet.

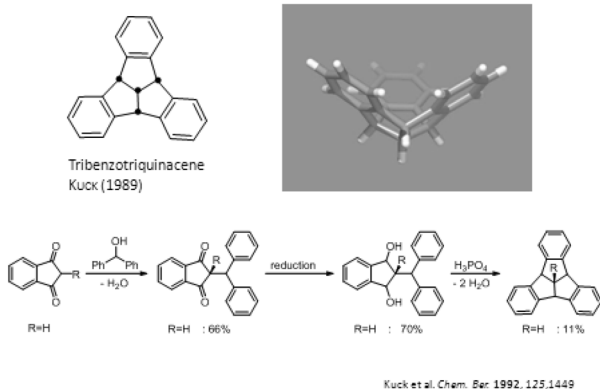
Will man dennoch bei schalenförmigen Molekülen für diese Anwendungen bleiben, so muss der Umlappprozess verhindert werden. Dieses kann z.B. durch den Einbau von Molekülbrücken in entsprechende aromatische Verbindungen geschehen, wie insbesondere Kuck in den Jahren seit 1989 gezeigt hat. Kuck gelang die Synthese eines wichtigen neuen, konformativ starren Kohlenwasserstoffs, des Tribenzotriquinacens (Schema 6).

Die Kucksche Synthese besitzt einige Nachteile; so liefert sie die Stammverbindung nur in schlechten Ausbeuten und gestattet es nur auf aufwändigen Wegen, Substituenten in die inneren Positionen der Benzolkerne einzuführen.

Wir haben deshalb vor kurzen eine deutlich einfachere Synthese entwickelt, die zudem noch den Vorteil besitzt, sehr allgemein anwendbar zu sein (mögliche Einführung von Substituenten in allen Positionen mit Ausnahme der Zentralposition). Diesen Syntheseweg zeigt das Schema 7.

Ohne zu sehr in Einzelheiten zu gehen, sollen einige Beispiele vorgestellt werden, wie sich die neue Synthese in der Praxis nutzen lässt. Bei Verwendung von *ortho*-substituierten Benzaldehyden als Kondensationskomponente im ersten Reaktionsschritt, werden monosubstituierte Tribenzotriquinacene erhalten, die den Substituenten in der sterisch schlecht zugänglichen 2-Position enthalten (Schema 8).

Tribenzotriquinacene



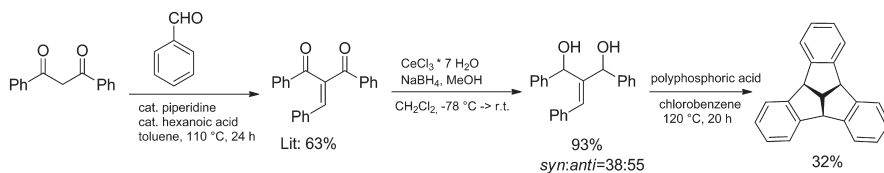
Schema 6: Die Synthese von Tribenzotriquinacen nach Kuck und Mitarbeitern.

Diese Verbindungen sind chiral: Bild und Spiegelbild lassen sich nicht zur Deckung bringen.

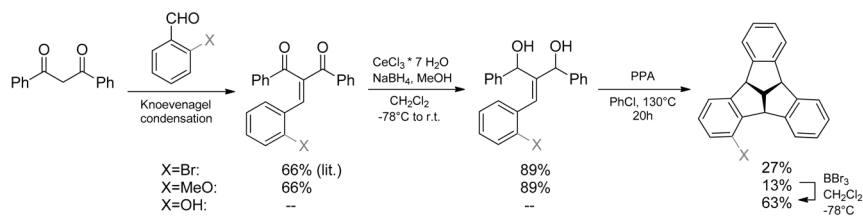
Führt man Substituenten in beide Ausgangsmaterialien ein – wie es Schema 9 zeigt – so gelangt man am Ende stereospezifisch zu C_3 -symmetrischen Tribenzotriquinacenen, die gleichfalls chiral sind – man denke an eine links- und eine rechtsgängige Schraube.

Chirale Substanzen sollten sich in einer „Racematspaltung“ in ihre „optischen Antipoden“ (Enantiomere) zerlegen lassen. Wie Abb. 10 für das 2-Brom-Derivat zeigt, ist das tatsächlich der Fall. Zur Racematspaltung wurde hier die Chromatographie an einer chiralen Festphase nach Okamoto gewählt. Wie die Abbildung zeigt, gelingt eine Grundlinientrennung.

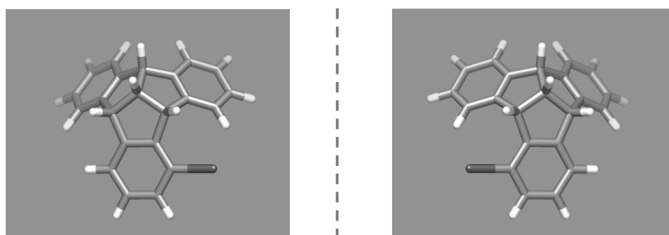
Alle von uns bisher synthetisierten Tribenzotriquinacene sind Feststoffe und von vielen konnten Einkristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse



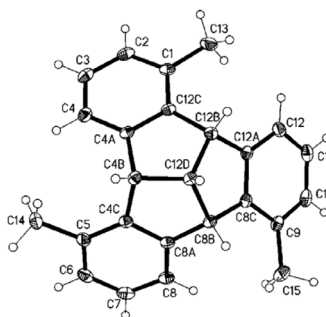
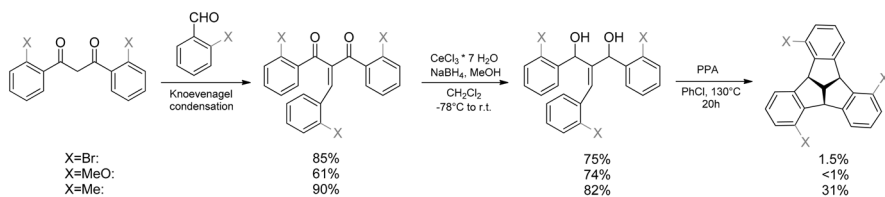
Schema 7: 3-Stufensynthese des Tribenzotriquinacens nach Hopf und Markopoulos.



Chiralität der
2-X-Derivate



Schema 8: Herstellung chiraler Tribenzotriquinacene: Variation der Benzaldehyd-Komponente.



Schema 9: Herstellung C₃-symmetrischer Tribenzotriquinacene-Derivate.

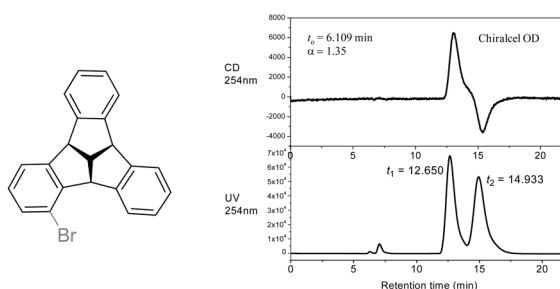


Abb. 10: Racematspaltung chiraler Tribenzotriquinacene.

geeignet sind. Besonders interessant ist die Stammverbindung, die in Form sehr langer, sehr dünner Nadeln kristallisiert. Wie die Röntgenstrukturanalyse zeigt, ordnen sich die Schalenmoleküle im festen Zustand wie ein Stapel von Tellern oder Tassen an (Abb. 11).

Was im Übrigen dreidimensionale Struktur und Stapelung anbelangt, so gelang vor kurzem auch die Synthese eines Moleküls, das formal aus z w e i schalenförmigen Untereinheiten aufgebaut ist (Abb. 12). Gerade bei der Synthese von Molekülen mit mehrfachen „Bindungszentren“ bietet das neue Verfahren viele Möglichkeiten. Das Molekül in Abb. 12 zeigt die beiden Schalen in *anti*- oder *trans*-Stellung; das Diastereomer mit *cis*-Schalen ist gleichfalls interessant, da

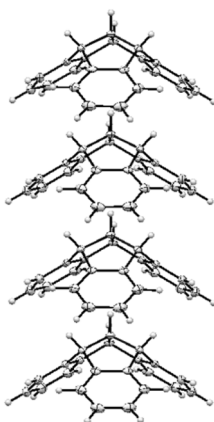


Abb. 11: Kristallstruktur des Tribenzotriquinacens.

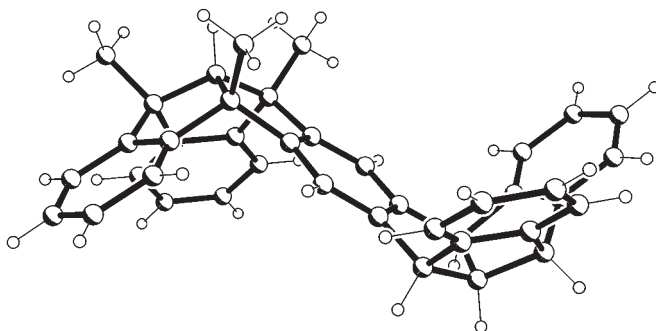


Abb. 12: Ein doppelschaliges Tribenzotriquinacen-Derivat.

es eine klauenförmige Struktur besitzen sollte. Wir haben es bereits hergestellt, jedoch gelang die Röntgenstrukturanalyse noch nicht.

Weiter oben wurde erwähnt, dass die Chemie der schalenförmigen Aromaten starke Impulse durch die Fulleren-Chemie erhalten hat. Das [5]Circulen bildet die Kappe des C_{60} -Fullerens, des Fußballmoleküls, und außerdem die Abschlusskappe von sog. Nanoröhren.

Die Fullerene selbst bilden nach wie vor ein wichtiges Gebiet moderner Aromatenchemie, wobei es in heutigen Arbeiten häufig darum geht, komplexere Strukturen zu schaffen, z.B. wie in Abb. 13 gezeigt um ineinander geschachtelte Fullerenmoleküle, neue Kohlenstoffvarianten mit einer Zwiebelstruktur.

Wie es mit der Benzotriquinacen-Chemie weitergehen wird, weiß naturgemäß niemand. Drei aktuelle Arbeits – bzw. Anwendungsgebiete zeigt das letzte Schema (Schema 10).

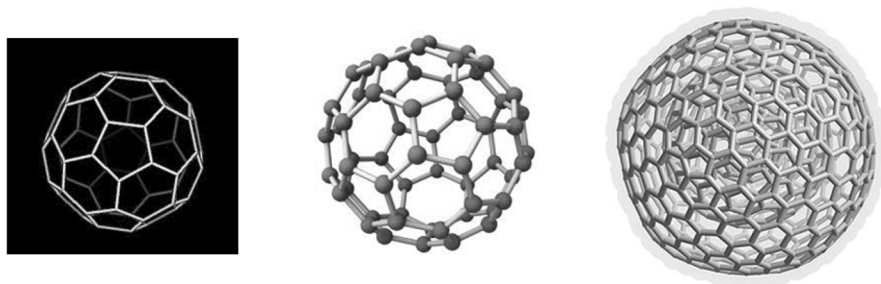
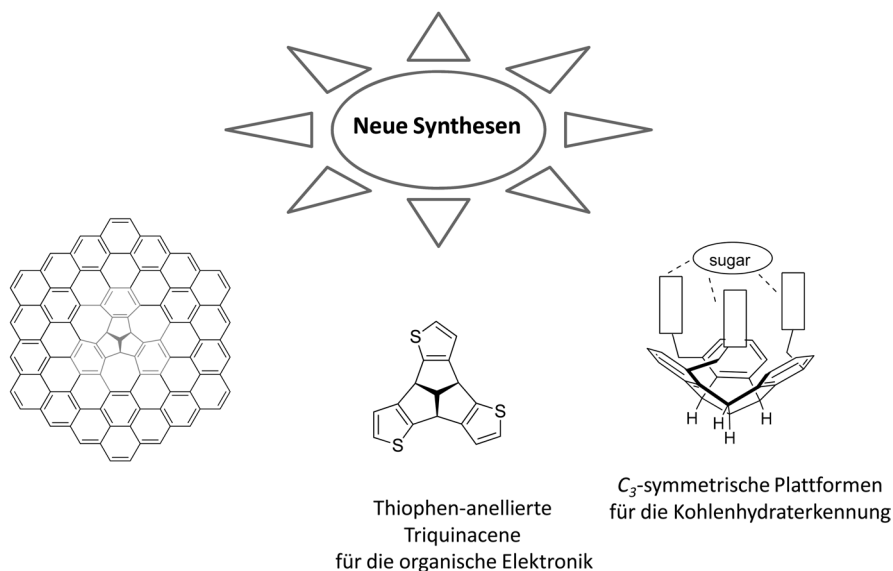


Abb. 13: Von schalenförmigen Molekülen zu Hohlraumsystemen: Das Fullerenmolekül C_{60} und eine Kohlenstoffmodifikation mit Zwiebelstruktur: die Kugel in der Kugel.



Schema 10: Neue Anwendungsmöglichkeiten von Tribenzotriquinacenen.

Zum einen sollte man versuchen, die Tribenzotriquinacene-Untereinheit in ausgedehntere, graphenartige Strukturen einzubauen. Die dreidimensionale Einheit müsste dann die flache Struktur stören und eine deutliche Änderung ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften auslösen.

Die Kondensation von heterocyclischen Ringsystemen an den Triquinacene-Grundkörper wäre gleichfalls interessant. Das Thiophen spielt eine wichtige Rolle in modernen elektronischen Materialien – wie verändern sich deren Eigenschaften, wenn der Benzolring im Grundkörper durch einen Thiophenring ersetzt wird? Auch an stickstoffhaltige Varianten wäre zu denken; diese könnten auch deshalb von Bedeutung sein, weil z.B. Pyridinanaloga chirale Basen darstellen, die eine wichtige Rolle in der stereoselektiven Synthese spielen könnten.

Und schließlich bieten sich die oben geschilderten chiralen Derivate als C_3 -symmetrische Plattformen in zahlreichen supramolekularen Anwendungen an. Mit entsprechenden „molekularen Armen“ versehen, könnte man sie u.U. bei der Kohlenhydraterkennung nutzen.

Voraussetzung für all diese (und viele andere!) Anwendungen bleiben neue, präparativ leistungsfähige Synthesewege zu den entsprechenden Derivaten und Zwischenstufen.